

*corresponding to Citation 1*

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-020996

(43)Date of publication of application : 16.02.1979

(51)Int.Cl.

C01G 37/02

(21)Application number : 52-084205

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 15.07.1977

(72)Inventor : TAKAZAWA SEIJI  
YOSHIDA MASAHIRO  
IIZUKA SAKAE  
TAKAGI NOBUO

(54) REDUCING METHOD FOR HEXAVALENT CHROMIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply reduce hexavalent chromium contained in chromium oxide in a short time with a smaller amt. of a reducing agent compared to a conventional method by mixing the hexavalent chromium-contg. chromium oxide with the reducing agent and grinding the mixt. to allow it to react.

**English translation of the relevant parts of  
Citation 1 (JP S54-20996 A)**

Page 1, lines 18-19 of the right column

A chromium oxide content is generally 50-400 ppm.

Page 2, lines 2-13 of the lower left column

Reducing agents that are conventionally known can be used without any limitation; it is preferable to use a reducing agent that does not remain as an impurity after reduction or a reducing agent that would remain after reduction but can be separated with ease. Examples include organic reducing agents such as alcohols, aldehydes such as glyoxal, acetaldehyde, and glycolaldehyde, organic acids such as formic acid and oxalic acid, amines, and ketones, and inorganic reducing agents such as sulfurous acid, sodium sulfite, sodium thiosulfite, hydrogen peroxide, and ferrous sulfate. The foregoing reducing agents may be used singly or in combination.

Page 3, lines 6-12 of the upper left column

Chromium oxide is generally ground and classified with a predetermined particle size according to a use thereof, regardless of how the chromium oxide is prepared. Particles obtained by grinding and classification are fine particles having an average particle size of about 0.5-5  $\mu$ . Application of the method according to the present invention to such grinding enables significantly effective treatment.

[Example 1]

Each reducing agent was added in an adequate amount to 100 parts of chromium oxide (containing 347 ppm of hexavalent chromium) obtained by firing anhydrous chromic acid. Then, each mixture was ground and reacted in a vibration mill for 5 minutes and for 10 minutes. Hexavalent chromium in each of the resulting ground products was measured to determine a reduction rate. The results are shown in Table 1.

Table 1

	AMOUNT ADDED (PARTS)	REDUCTION RATE %	
		5 MIN.	10 MIN.
ETHYL ALCOHOL (CONCENTRATION: 99.5%)	0.14	96.1	100
GLYOXAL (CONCENTRATION: 40%)	0.22	98.5	100
SODIUM SULFITE (CONCENTRATION: 34%)	0.92	99.0	100
FERROUS SULFATE (CONCENTRATION: 33%)	2.01	100	100

Citation 1

①日本国特許庁  
公開特許公報

①特許出願公開  
昭54—20996

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 01 G 37/02

識別記号

⑥日本分類  
15 F 2

庁内整理番号  
2121—4G

④公開 昭和54年(1979)2月16日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 3 頁)

④ 6価クロムの還元方法

②特 願 昭52—84205  
②出 願 昭52(1977)7月15日  
②発明者 高澤清治  
船橋市東前原1—4—12  
同 吉田正大  
徳山市周陽1—1—35—406

②発明者 飯塚栄  
徳山市周陽1—2—3—404  
同 高木伸夫  
徳山市周陽1—10—1  
④出願人 日本化学工業株式会社  
東京都江東区亀戸9丁目15番1号

明 細 書

1. 発明の名称

6価クロムの還元方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 6価クロムを含有する酸化クロムに還元剤を共存させて、混合粉碎し反応させることを特徴とする6価クロムの還元方法
- (2) 酸化クロムの製造の粉碎工程において還元剤を共存させて混合粉碎し反応させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の6価クロムの還元方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化クロムに含有する6価クロムの還元方法、更に詳しく云えば6価クロムを含有する酸化クロムに還元剤を共存させて混合粉碎し反応させることを特徴とする6価クロムの還元方法に関するものである。

一般に酸化クロムは緑色顔料として、あるいは研磨材、その他窯業分野で広く使用されてい

る有用な工業原料である。この酸化クロムの製造法には無水クロム酸、重クロム酸アンモニウム等を加熱して分解する、いわゆる乾式法と呼ばれる方法と、クロム酸ソーダ、重クロム酸ソーダあるいは無水クロム酸溶液(例えばメッキ老化液)などの6価クロム溶液を還元し、中和して水酸化クロムを得て、この水酸化物を焼成して酸化クロムにする、いわゆる湿式法と呼ばれる方法が代表的に知られる。更には、他の方法として、重クロム酸ソーダに還元剤を添加して焼成し、次いで、水洗および乾燥する方法もある。

いずれの方法をとるにせよ、酸化クロムの製造において、工業的には加熱工程においては空気を遮断したり、還元性ガスを導入するなどの積極的な還元雰囲気ではないために、再酸化したり、未分解などがあつて通常得られる酸化クロム中には少量の6価クロムを含有する。その含有量は通常50～400PPmの値であるが、使用原料、製造法によつては1,000～3,000

PPmに及ぶものもあり酸化クロムを取扱う上で6価クロムの含有は安全衛生の面から好ましいものでなく、その還元が強く望まれているものである。

従つて、従来より、この除去法については幾つかの提案がなされていた。

① 酸化クロムを水洗して6価クロムを溶出除去する方法がある。しかしこの方法は、製品の酸化クロムを更に水洗、乾燥処理せねばならず、しかも除去は十分に行えないのみならず、廃水は稀薄な6価クロムを含有するため、その無害化も同時に必要とするなどの欠点がある。

② 無水クロム酸を加熱分解して得た酸化クロムを更に有機物と接触させて不溶性雰囲気中で200～500℃に加熱する方法（特開昭51-146391号）がある。

しかし、この方法は前記①に比較すると乾式除去法であり、新たな加熱処理工程を必要とする欠点がある。このように、酸化クロム

(5)

酸化クロムであり、その含有量には関係ない。

次に還元剤であるが、従来より知られているものは、特に限定なく利用出来るが、好ましくは還元処理後不純物として残らないようなもの、又は残つても分離が容易なものが適当である。例えばアルコール類、グリオキサール、アセトアルデヒド、グリコールアルデヒドなどの如きアルデヒド類、ギ酸、しゅう酸等の有機酸、アミン類、ケトン等の有機系還元剤、亜硫酸、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、過酸化水素、硫酸第1鉄等の如き無機系還元剤などが挙げられそれ等は1種又は2種以上の併用であつても差支えない。更に還元反応の促進のため酸を助剤として少量添加することでもできる。この酸は鉱酸又は有機酸のいずれであつてもよく、その使用および量においては、前記と同様酸化クロムの製品特性に実質的に影響を与えるような使用（例えば製品の水性スラリーが著しく酸性を呈するなど）は避けた方がよい。又、酸化クロムに対

(5)

特開昭54-20996(2)

中の6価クロムの除去はいずれも相当の設備と手間を要するものであつた。

③ また、三酸化クロムに酸化クロムを混合したものを還元雰囲気中で加熱する方法（特開昭51-146390号）がある。

この方法は、酸化クロムの加熱分解と、再酸化を防止するための還元反応を同時に行う方法であるが、酸化クロムの繰戻し量が多くて経済的には不利であるのみならず、処理温度が比較的低温であるため、製品の用途が限定される可能性があるなどの問題点がある。本発明者等はこの問題を解決するため、種々研究を重ねた結果本発明を完成したものである。

即ち本発明は6価クロムを含有する酸化クロムに還元剤を共存させて混合粉碎し反応させることを特徴とする6価クロムの還元方法である。本発明において、適用される酸化クロムは、前記の如き種々の製法であるが、その履歴は問わず、6価クロムを含有している

(4)

する還元剤の添加量は少なくとも含有する6価クロムを還元するのに必要な化学量論量以上であるが、多くの場合該量の2～10倍量の範囲が適当であり好ましい。本発明者らの数多くの実験によると、酸化クロムに上記還元剤を共存させ、通常使用される混合機を用いて単に混合しても6価クロムの還元は完全に行われぬが、両者共存の状態で粉碎反応を行うとその効果は驚くべきことに、短時間で還元反応が完結する。この粉碎において特に外部加熱を要せず、粉碎混合により意外にも容易に6価クロムの還元がなされることを確認した。これは酸化クロムの粉碎と還元剤の分散が同時に行はれ、粒子表面にある6価クロムが還元されると引続きその面がこわされ新規に表面に現われた6価クロムが接触した還元剤で還元されるという様に連鎖的反應で還元が促進されたものと考えられる。尚この場合あらかじめ粉碎粒子に還元剤を添加して再粉碎しても同様の効果がある。

(6)

この粉碎をするに当り、粉碎機の選択であるが通常の場合衝撃式粉碎機で充分である。6価クロムの含有量の多い場合には、反応時間の長くとれるロッドミル、ボールミル、更には粉碎効率の高い振動ミルが好適である。

酸化クロムはその製法の如何と問わず、通常その用途に応じて、粉碎分級し所要の粒度に調整する工程がある。その粒度は大体平均粒子径で0.5~5μ程度の微細粒子であるが本発明においては、特にかかる既存の粉碎工程において本発明に係る方法を適用すれば、極めて効果的に処理することができる。従つて、通常含有する6価クロムの還元のため、前記の如き従来法にみる如き製品の洗浄、乾燥、6価クロム含有廃水の還元、あるいは還元雰囲気下の維持加熱、製品の一部戻しによる加熱処理などの新たな工程の付加や手間などは一切必要とせず更には、多量の有機物の使用を条件とする従来法に比べれば、本法は、還元剤の実質的な使用量は少量ですむという

(7)

## 比較例

実施例1と同じ酸化クロムを還元剤を添加せず振動ミルにて10分間粉碎処理した。この微粉碎された酸化クロム粉末に実施例1と同様に還元剤をそれぞれ所定量添加してV型ミキサーで30分間混合した。この混合処理後の酸化クロム中の6価クロムの還元率を求めたところエチルアルコールでは30.3%、グリオキザールでは41.5%、酸性亜硫酸ソーダでは58.1%および硫酸第1鉄では60.8%であつた。このように、単に還元剤の混合では還元反応は長時間の処理にも拘らず不十分な結果しか得られなかつた。

## 〔実施例2〕

クロム廃液より回収した水酸化クロムスラッジの焼成物からなる酸化クロム(6価クロム2341PPM含有)100部にグリオキザール(濃度40%)1.5部を加え振動ミルにて15分間粉碎反応させた。粉碎物の6価クロムを測定した結果検出されなかつた。

## 〔実施例3〕

(9)

利点もある。

この点について本発明にかかる酸化クロムを各用途別に試験した結果、いずれも性能的に問題が無い事が確認された。

以下本発明を実施例をあげて具体的に説明する。

実施例中、部及び%はいずれも重量による。

## 実施例1

無水クロム酸を焼成して得た酸化クロム(6価クロム347PPM含有)100部に各還元剤をそれぞれ必要部添加した後、振動ミルにて5分間と10分間粉碎反応させた。粉碎物の6価クロムを測定し還元率を求めたところ第1表の結果を得た。

第 1 表

	添加量部	還元率%	
		5分	10分
エチルアルコール(濃度99.5%)	0.14	96.1	100
グリオキザール(濃度40%)	0.22	98.5	100
酸性亜硫酸ソーダ(濃度34%)	0.92	99.0	100
硫酸第1鉄(濃度33%)	2.01	100	100

(8)

無水クロム酸を焼成して得た酸化クロム100部に対して重亜硫酸ソーダ(濃度34%)1部をパドル型混合機にて混合した後、分級器付の衝撃式粉碎機にて粉碎反応させた。得られた粉碎物の6価クロムは検出されなかつた。

特許出願人

日本化学工業株式会社